

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/031473 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D06P 1/52,
1/607, 1/613, 1/649, 5/00

Friedrich-Wilhelm [DE/DE]; Tullastr. 16, 68161
Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010632

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. September 2003 (24.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 44 998.8 26. September 2002 (26.09.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEES, Ulrike
[DE/DE]; C2 20, 68159 Mannheim (DE). KLUGE,
Michael [DE/DE]; Erfurter Ring 52, 67071 Ludwigshafen
(DE). FRECHE, Mike [DE/DE]; Willy-Brandt-Str.
14, 67304 Kerzenheim (DE). FREYBERG, Dieter
[DE/DE]; Jakob-Scheller-Str. 1, 67308 Einselthum (DE).
SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Str. 1,
67227 Frankenthal (DE). HEISLER, Heinz [DE/DE];
Leistadter Str. 1, 67227 Frankenthal (DE). RAULFS,

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PRE-TREATMENT LIQUOR FOR PREPARING TEXTILE SUBSTRATES FOR INKJET PRINTING

(54) Bezeichnung: VORBEHANDLUNGSFLOTTE ZUR VORBEREITUNG VON TEXTILEN SUBSTRATEN FÜR DEN INK-
JET-DRUCK

(57) Abstract: An aqueous pretreatment liquor for preparing textile substrates for inkjet printing containing (A) one or several polycationic compounds, (B) one or several thickening agents, (C) optionally usual additives, (D) water. Preferred polycationic compounds (A) are polymers or copolymers of diallyldialkylammonium monomers. Preferred thickening agents are obtained from (i) polyetherdiols, (ii) diisocyanates and (iii) compounds of general formula R-OH, R-SH, R-NH₂, RR'NH or R-COOH, wherein R, R' represents a hydrophobic, aliphatic or aromatic radical having at least 4 C atoms and R-OH can also be alkoxylated, in addition to other derivatives of said compounds capable of producing a urethane, thiourethane or urea bond (i), or can be obtained from polyetherdiols with (iv) compounds of general formula R-OH or R-COOH, wherein R is a hydrophobic, aliphatic or aromatic radical having at least 4 C atoms and R-OH can also be alkoxylated, in addition to other derivatives of said compounds capable of producing ether or an ester bond, and/or from compounds (ii) or (iii).

(57) Zusammenfassung: Wässrige Vorbehandlungsflotte zur Vorbereitung von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck enthaltend (A) eine oder mehrere polykationische Verbindung, (B) eine oder mehrere Verdicker, (C) gegebenenfalls übliche Additive, (D) Wasser. Bevorzugte polykationische Verbindungen (A) sind Polymere oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren. Bevorzugte Verdicker sind erhältlich aus (i) Polyetherdiolen, (ii) Diisocyanaten und (iii) Verbindungen der allgemeinen Formel R-OH, R-SH, R-NH₂, RR'NH oder R-COOH, wobei R, R' ein hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und R-OH auch alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen, oder aus (iv) Polyetherdiolen mit (iv) Verbindungen der allgemeinen Formel R-OH oder R-COOH, wobei R ein hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und R-OH auch alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Ether- oder Esterbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen, und oder aus den Verbindungen (ii) und (iii).

WO 2004/031473 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Vorbehandlungsflotte zur Vorbereitung von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck

5

Die Erfindung betrifft wässrige Vorbehandlungsflotten zur Vorbereitung von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck.

10 Es ist bekannt, textile Materialien, die nach dem Ink-Jet-Druckverfahren bedruckt werden sollen, zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften der bedruckten Textilien mit einer Vorbehandlungsflotte zu behandeln. Durch diese Vorbehandlung soll der Stand der Tinten auf dem textilen Substrat verbessert, eine höhere Farbstärke sowie eine bessere Fixierung der Tinten auf dem Substrat erreicht werden. Angestrebt werden
15 deutlich schärfere Konturen (verbesserte Definition) der Drucke auf dem Substrat, um höhere Auflösungen (höhere dpi) der Drucke zu realisieren.

Drucke mit Pigmenttinten lassen sich prinzipiell auf allen textilen Flächengebilden durchführen. Zahlreiche Patentveröffentlichungen beschreiben die Verwendung von
20 kationischen Substanzen oder Verdickern zur Verbesserung des Tintenstandes beim Ink-Jet-Druck mit Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle oder anderen cellulosehaltigen Fasern.

EP-A 0 928 841 beschreibt die Verwendung von natürlichen Verdickern und zweiwertigen Metallsalzen beim Drucken von Direktfarbstoffen und Pigmenten auf Seide.
25 Polyquaternäre oder polykationische Verbindungen sowie Dispersionsfarbstoffe sind nicht erwähnt.

WO 99/33669 offenbart die Vorbehandlung eines zu bedruckenden Textils mit kationischen Verbindungen zur Verbesserung des Tintenstandes von Dispersionsfarbstoff-
30 Tinten, wobei nur niedermolekulare kationische Verbindungen genannt werden. Polyquaternäre oder polykationische Verbindungen werden nicht erwähnt.

US 6,001,137 beschreibt die Verwendung von polykationischen Verbindungen auf Basis von Epichlorhydrin-Copolymeren zur Verbesserung der Fixierung. Eine Verbesserung des
35 Tintenstandes ist nicht beschrieben.

WO 00/03081 beschreibt eine Vorbehandlung von Textilien mit Textilbindemitteln und Melaminvernetzern für den Ink-Jet-Druck mit Pigmenten. Die Vorbehandlung resultiert in guten Echtheiten der Drucke. Eine Verbesserung des Druckbildes durch besseren Tintenstand und die Verwendung von kationischen Verbindungen ist nicht erwähnt.

5

JP 62231787 beschreibt die Verwendung von zweiwertigen anorganischen Metallsalzen und/oder kationischen Verbindungen und Vernetzern zur Vorbereitung von Textil für den Ink-Jet-Druck mit Pigmenten. Der Vernetzer führt zur Vernetzung mit einem Binder, der in der Tinte enthalten ist. Die Verwendung von polykationischen Verbindungen ist nicht erwähnt, auch nicht die Verwendung von Polyethylenglycolderivaten oder anderen Verdickern.

10

WO 00/56972 beschreibt die Verwendung von kationischen Polymeren und Copolymeren sowie von Polymerlatices als Bindemittel für die Vorbehandlung textiler Substrate für den Ink-Jet-Druck.

15

Nachteilig an den Verfahren des Standes der Technik ist eine häufig nicht ausreichende Definition des Druckbildes auf dem textilen Substrat. Dies wird durch das Verlaufen der Tinten auf dem Substrat verursacht.

20

Aufgabe der Erfindung ist es, Vorbehandlungsflotten zur Vorbereitung von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck bereitzustellen, welche einen verbesserten Tintenstand auf den bedruckten textilen Substraten ergeben. Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, den Tintenstand bei mit Pigmenttinten bedruckten cellulosehaltigen textilen Substraten und bei mit Dispersionsfarbstofftinten bedruckten textilen Substraten aus Polyesterfasern zu verbessern. Aufgabe der Erfindung ist ferner, für den Druck mit Dispersionsfarbstofftinten die Fixierung zu verbessern und so eine erhöhte Brillanz und Farbstärke der Drucke zu ermöglichen.

25

Gelöst wird die Aufgabe durch eine wässrige Vorbehandlungsflotte zur Vorbereitung von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck enthaltend

30

- (A) eine oder mehrere polykationische Verbindungen,
- (B) einen oder mehrere Verdicker,
- (C) gegebenenfalls übliche Additive
- (D) Wasser.

35

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Vorbehandlungsflotten eine oder mehrere polykationische Verbindungen.

5 Geeignete polykationische Verbindungen sind beispielsweise kationische Homopolymere oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren, wie Diallyldimethylammoniumchlorid, kationische Acrylate und Acrylamide wie Acryloxyethyl dimethylammoniumchlorid oder Acrylamidoethyl dimethylammoniumchlorid, quaternäre Vinylpyridine wie Methylvinylpyridinchlorid,
10 Polyalkylaminpolymere und -copolymere, ferner Polyallylaminhydrochlorid, Allylaminhydrochlorid-Diallylaminhydrochlorid-Copolymer, N-Vinylacrylamidinhydrochlorid-Acrylamid-Copolymer, Dialkylamin-Epichlorohydrin-Polymer, Polyamid-Polyamin-Epichlorohydrin-Polymer, Dicyandiamid-Formaldehyd-Polykondensat, Polyethylenpolyamin-Dicyandiamid-Polykondensat, Polyethyleniminhydrochlorid, Poly-
15 (meth)acryloyloxyalkyldialkylaminhydrochlorid, (Meth)acryloyloxyalkyldialkylaminhydrochlorid-Acrylamid-Copolymer und Poly(meth)acryloyloxyalkyltrialkylammoniumchlorid.

Bevorzugte polykationische Verbindungen (A) sind Homo- oder Copolymere von
20 Diallyldialkylammonium-Monomeren, wie Polydiallyldimethylammoniumchlorid (polyDADMAC), Polydiallyldiethylammoniumchlorid (polyDADEAC), Polydiallyldimethylammoniumbromide (polyDADMAB), Polydiallyldiethylammoniumbromid (polyDADEAB), besonders bevorzugt sind Polymere oder Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid, insbesondere bevorzugt ist Diallyldi-
25 methylammoniumchlorid-Homopolymer (polyDADMAC).

Copolymere der genannten Monomere können als Comonomere auch nichtionische Monomere, beispielsweise Vinylpyrrolidon, (teilverseiftes) Vinylacetat oder Hydroxy(meth)acrylat enthalten.

30

Verfahren zur Herstellung der Diallyldialkylammoniumhomo- oder -copolymere sind beispielsweise in US 4,742,134, US 5,283,306 und EP-A 0 264 710 beschrieben.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die wässrigen Vorbehandlungsflotten Polymere oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren, bevorzugt

35 Polymere oder Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid, besonders bevorzugt

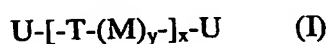
Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer, als polykationische Verbindungen (A), und einen oder mehrere Verdicker (B).

5 Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Vorbehandlungsflotten einen oder mehrere Verdicker.

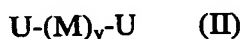
Geeignete Verdicker (B) sind natürliche Verdicker wie Alginat, Polysaccharide, Stärke, Carboxymethylcellulose, Guakernmehl sowie deren Derivate, und synthetische Verdicker wie gegebenenfalls Acrylsäurehomo- und -copolymere.

10

Bevorzugte Verdicker (B) sind Assoziativverdicker der allgemeinen Formel (I), (II) und/oder (III)



15



20 Darin bedeuten

(M)_y eine von Polyalkylenether abgeleitete Einheit, wobei M eine einzelne Alkylenether-Einheit bedeutet und y von 1 bis 100 000, bevorzugt 10 bis 10 000 sein kann,

T, gleich oder verschieden, eine von einem Diisocyanat abgeleitete Einheit,

x eine Zahl von im Mittel 1 bis 500, vorzugsweise 1 bis 2, besonders bevorzugt ca. 1.

25 U, gleich oder verschieden, eine von aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, alkoxylierten Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Carbonsäuren abgeleitete Einheit mit mindestens 4 C-Atomen, bevorzugt mindestens 6 C-Atomen.

30 In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die wässrigen Vorbehandlungsflotten eine oder mehrere polykationische Verbindungen (A) und einen oder mehrere Assoziativverdicker der allgemeinen Formel (I) und/oder (II).

Assoziativverdicker der allgemeinen Formel (I) sind erhältlich durch Umsetzung von

- 35 (i) Polyetherdiolen,
(ii) Diisocyanaten und

- (iii) Verbindungen der allgemeinen Formel R-OH, R-SH, R-NH₂, RR'NH oder R-COOH, wobei R, R' ein hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und R-OH auch alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen.

Polyetherdiole (i) im Sinne der vorliegenden Erfindungen sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran, aber auch Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Butylenoxid oder Terpolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, wobei die Copolymere als Blockcopolymere oder statistische Copolymere beziehungsweise Terpolymere vorliegen können.

Geeignete Diisocyanate (ii) sind Diisocyanate mit NCO-Gruppen gleicher oder verschiedener Reaktivität. Beispiele für Diisocyanate mit NCO-Gruppen gleicher Reaktivität sind aromatische oder aliphatische Diisocyanate, bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Tetramethylhexandiisocyanat, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) und 2,4- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, wobei Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat besonders bevorzugt sind. Ein weiteres besonders bevorzugtes Diisocyanat ist m-Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI).

Bevorzugte Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind die leicht und billig verfügbaren Isocyanate wie beispielsweise 2,4-Tolylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol als Vertreter für aromatische Diisocyanate oder aliphatische Diisocyanate, wie 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4,4- oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

Weitere Beispiele von Isocyanaten mit Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyl-diisocyanat, Tolidindiisocyanat und 2,6-Tolylendiisocyanat.

Natürlich kann man auch Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Isocyanate verwenden.

In gewissem Umfang können neben Diisocyanaten auch Polyisocyanate eingesetzt werden, beispielsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Di- und Polyisocyanat. Geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise Biurete und Allophanate von HDI oder TDI.

Ganz besonders bevorzugte Diisocyanate sind HDI, IPDI, MDI und TDI.

Das Verhältnis Polyetherdiole (i) zu Diisocyanaten (ii) beträgt im allgemeinen von 0,3 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise ca. 0,5 : 1.

Die Umsetzung der Diisocyanate mit den Polyetherdiolen erfolgt üblicherweise unter Zugabe eines Katalysators.

Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Man kann die Umsetzung in einem Lösemittel durchführen, wobei als Lösemittel prinzipiell alle Lösemittel geeignet sind, die weder mit dem Polyurethan noch mit dem Polyetherderivat reagieren.

Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate und den Hydroxylgruppen der Polyetherdiole beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)ethanol, Diazabicyclo(2,2,2)octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen(III)acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Dialkylderivate von Zinndialkylsalzen aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche.

Die Synthese der Assoziativverdicker wird im Allgemeinen in Substanz oder in einem aprotischen Lösemittel durchgeführt, beispielsweise in Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether, Chloroform, Dichlormethan, Di-n-butylether, Aceton, N-Methylpyrrolidon (NMP), Xylol, Toluol, Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK) oder 1,4-Dioxan. Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von -20°C

bis zum Siedepunkt des eingesetzten Lösemittels. Die Reaktion wird im Allgemeinen drucklos durchgeführt, jedoch sind auch Reaktionen in Autoklaven bei bis zu 20 bar geeignet.

- 5 Durch Umsetzung der NCO-terminierten Produkte mit aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, Thiolen, primären oder sekundären Aminen oder Carbonsäuren (ii) lassen sich aus den Umsetzungsprodukten der Komponenten (i) und (ii), die freie Isocyanatgruppen enthalten, hydrophobierte Produkte erhalten.

- 10 Geeignet sind insbesondere Alkohole und primäre oder sekundäre Amine mit

- C₈-C₄₀-Alkylresten wie n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Eicosyl;

- 15 - C₆-C₁₄-Arylresten wie Phenyl, α -Naphthyl, β -Naphthyl, 1-Anthracenyl, 2-Anthracenyl oder 9-Anthracenyl oder heteroaromatische Reste wie α -Pyridyl, β -Pyridyl, γ -Pyridyl, N-Pyrryl, β -Pyrryl, γ -Pyrryl, Porphyrinyl, 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thiophenyl, 3-Thiophenyl, N-Pyrazolyl, N-Imidazolyl, N-Triazolyl, N-Oxazolyl, N-Indolyl, N-Carbazolyl, 2-Benzofuranyl, 2-Benzothiophenyl, N-Indazolyl, Benzotriazolyl, 2-Chinolinyl, 3-
20 Isochinolinyl oder α -Phenanthrolinyl;

- C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt
25 Benzyl.

- Die Alkohole R-OH können auch mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid alkoxyliert sein, wobei sowohl Homo- als auch (Block)copolymere der genannten Alkylenoxide eingesetzt werden können, üblicherweise mit ca. 20 bis 500 Alkylenoxid-
30 Einheiten. Ferner können die Alkohole R-OH mit THF alkoxyliert sein.

Im allgemeinen wird die Verbindung (iii) bezüglich der freien Isocyanatgruppen zumindest stöchiometrisch, häufig jedoch in stöchiometrischem Überschuß, beispielsweise von 50 bis 100%, bezogen auf freie NCO-Gruppen, eingesetzt.

35

Die hydrophobe Gruppe R kann auch über eine Ester- oder Etherbrücke an das

Polyetherdiol (ii) angeknüpft werden. Assoziativverdicker der allgemeinen Formel (II) sind somit erhältlich durch Umsetzung von

(i) Polyetherdiolen mit

- 5 (iv) Verbindungen der allgemeinen Formel R-OH oder R-COOH, wobei R ein hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und die oben genannten Bedeutungen hat, wobei R-OH auch (wie oben ausgeführt) alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Ether- oder Esterbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen.

10

Verbindungen der Formel (III) werden schließlich aus den Diisocyanaten (ii) und den Verbindungen (iii) erhalten, ohne dass Polyetherdiole (i) zugegen sind. Dabei können die Verbindungen (iii) in stöchiometrischem Überschuss eingesetzt werden.

- 15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Vorbehandlungsflotten Polymere oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren, insbesondere Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer, als polykationische Verbindungen (A) und einen oder mehrere Assoziativverdicker der Formel (I) und/oder (II) als Verdicker (B).

20

Neben den Komponenten (A) und (B) können die erfindungsgemäßen wässrigen Behandlungsflotten als Komponente (C) übliche Additive enthalten. Übliche Additive sind beispielsweise Entschäumer, Emulgatoren, Lösemittel, Biozide, Entlüfter und Netzmittel.

- 25 Die erfindungsgemäßen wässrigen Behandlungsflotten enthalten üblicherweise
- (a) 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% der polykationischen Verbindungen (A),
 - (b) 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% der Verdicker (B),
 - (c) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% übliche Additive (C), und
 - 30 (d) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

Überraschend ist insbesondere, dass mit den erfindungsgemäßen Vorbehandlungsflotten mit ein- und derselben Flotte sowohl die Eigenschaften von Baumwollgeweben als auch die Eigenschaften von Polyestergeweben für das Bedrucken mit Pigmenttinten bzw. mit

35 Dispersionsfarbstofftinten deutlich verbessert werden können. Baumwolle oder Baumwollmischgewebe werden üblicherweise mit Pigmenttinten, Polyestergewebe

üblicherweise mit Dispersionsfarbstofftinten bedruckt. Außerdem wirkt sich die Vorbehandlung beim Drucken mit Dispersionsfarbstofftinten günstig auf die Fixierung aus, was brillantere wie auch dunklere (insbesondere Schwarz) Farben ermöglicht.

- 5 Überraschend ist ferner, dass der Griff der erfindungsgemäß vorbehandelten Substrate nicht verschlechtert wird.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Behandlungsmittel enthaltend die Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C), aus welchem durch Verdünnung mit Wasser die erfindungsgemäßen wässrigen Behandlungsflotten erhältlich sind.

- 15 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen textilen Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die zu bedruckenden textilen Substrate mit den wässrigen Vorbehandlungsflotten vorbehandelt werden.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind auch die bedruckten textilen Substrate selbst.

- 20 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Vorbehandlung textiler Substrate mit den erfindungsgemäßen wässrigen Vorbehandlungsflotten.

- 25 Der Prozess der Vorbehandlung für den Ink-Jet-Druck umfasst die Auftragung der Vorbehandlungsflotte und die anschließende Trocknung des imprägnierten textilen Substrats.

Die Auftragung der Vorbehandlungsflotte kann durch ein Ausziehverfahren oder durch ein kontinuierliches Verfahren mit Zwangsauftrag erfolgen.

- 30 Ausziehverfahren sind immer dann geeignet, wenn das Vorbehandlungsmittel eine deutliche Affinität zum Substrat aufweist. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn Vorbehandlungsmittel und Substrat unterschiedliche Ionogenität aufweisen, beispielsweise das Vorbehandlungsmittel kationischer Natur und die Substrat-Faser anionischer Natur ist. Es gibt verschiedene Formen des Ausziehverfahrens, welche aus der Färberei prinzipiell
35 bekannt sind. Beispielsweise kann das Textil aufgewickelt sein. Die Behandlungsflotte wird dabei unter Druck durch das aufgewickelte Textil gepresst, wobei die Behandlungsflotte

von innen nach außen oder, in voll gefluteten Apparaten, auch von außen nach innen fließen kann. Um eine gleichmäßige Auftragung zu gewährleisten ist ein Wechsel der Fließrichtung der Behandlungsflotte von Vorteil. In einer anderen Ausführungsform liegt das Gewebe frei in der Vorbehandlungsflotte und wird mit dieser bewegt. In einer weiteren
5 Ausführungsform kann das Textil auch durch ein stehendes Bad gezogen werden. Das Textil wird dabei bevorzugt mehrfach durch das Behandlungsbad gezogen, wobei sich die Bewegungsrichtung des Textils umkehren sollte. Hierdurch wird die Gleichmäßigkeit des Auftrags gefördert. Nähere Einzelheiten zu diesen Auftragsverfahren können der einschlägigen Literatur, beispielsweise Veredlung von Textilien, VEB Fachbuchverlag
10 Leipzig, 1. Auflage 1976, Seite 93 ff entnommen werden.

Geeignete kontinuierliche Verfahren zum Auftragen sind alle Verfahren, bei denen vollflächig oder bildmäßig das erfindungsgemäße Vorbehandlungsmittel aufgetragen werden kann. Insbesondere geeignet sind hierbei alle Druckverfahren sowie alle Verfahren,
15 bei denen das Textil vollflächig mit dem Vorbehandlungsmittel getränkt wird. Der grundsätzliche Unterschied zu den Ausziehverfahren besteht darin, dass hier ein Zwangsauftrag realisiert wird. Die Vorbehandlungsflotte braucht für diese Verfahren keine Affinität zur Faser aufweisen.

20 Als Druckverfahren sind beispielsweise alle Siebdruckverfahren geeignet. Der Siebdruck ist ein wichtiges Verfahren, welches unter anderem bei der Herstellung bedruckter Stoffe eingesetzt wird. Im Siebdruck werden die "Druckfarben" mittels einer Rakel durch ein feines Netz gedrückt und auf das zu bedruckende Substrat übertragen. Das Netz kann hierbei aus synthetischen Fasern, wie in Flachfilmdruckanlagen, oder Metallen, wie in
25 Rotationsdruckanlagen, hergestellt sein.

Aber auch Hochdruck, Tiefdruck oder Roleauxdruck als gängige textile Druckverfahren sind für die Auftragung der Vorbehandlungsflotte geeignet. Nähere Einzelheiten zu den einzelnen Druckverfahren findet man in der oben angegebenen Literaturstelle auf den
30 Seiten 110 ff.

Neben Druckverfahren sind aber auch alle Techniken geeignet, bei denen das Textil vollflächig mit der Vorbehandlungsflotte getränkt wird. Beispielsweise geschieht dies in der Form, dass das Textil durch ein mit dem Vorbehandlungsmittel gefüllten Trog geführt
35 wird und anschließend durch zwei Rollen auf eine definierte Flüssigkeitsaufnahme abgequetscht wird. Der Auftrag kann aber auch in der Form geschehen, dass das Textil

durch einen mit der Vorbehandlungsflotte gefüllten Zwickel, gebildet aus zwei sich drehenden Rollen, geführt wird. Die Rollen pressen dabei gleichzeitig das Textilgut auf die gewünschte Flüssigkeitsaufnahme ab. Darüber hinaus gibt es noch vielfältige andere Anordnungsmöglichkeiten dieser sogenannten Foulard-Technologie, die ebenfalls alle für die Auftragung der Vorbehandlungsflotte geeignet sind.

Darüber hinaus können definierte Mengen der Vorbehandlungsflotte durch allgemein bekannten Sprüh- und Gießtechniken aufgetragen werden.

Im Anschluss an die Auftragung des Vorbehandlungsmittels wird das Textil getrocknet. Hierzu kann das imprägnierte Textil soweit erhitzt werden, dass das vorhandene Wasser abdampfen kann. Bevorzugt wird bei Temperaturen von 80 und 120 °C gearbeitet. Die benötigte Wärme kann in Form von erhitzter Luft als Wärmeüberträger eingebracht werden. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Infrarotstrahlern oder Mikrowellenstrahlern. Vorzugsweise wird das Textil bei diesem Vorgang unter Spannung gehalten, um die Bildung von Falten zu vermeiden.

Als zu bedruckende textile Substrate, die erfindungsgemäß vorbehandelt werden, sind beispielsweise Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestermischgewebe, celluosehaltige Materialien wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestermikrofasern und Glasfasergewebe geeignet.

Beim Ink-Jet-Verfahren werden die üblicherweise wässrigen Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so die Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Bedrucken textiler Substrate eingesetzten Ink-Jet-Tinten enthalten üblicherweise neben Dispergiermitteln Wasser oder ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch sowie in Wasser oder in dem Wasser/Lösungsmittel-Gemisch vorzugsweise schwer lösliche, feinteilige organische oder anorganische Farbmittel, das sind beispielsweise nach der Definition in DIN 55944 Pigmente. Statt Pigmenten lassen sich auch Dispersionsfarbstoffe einsetzen. Die Tinten können aber auch als gelöste Farbstoffe Direkt-, Säure-, Reaktiv- und Küpenfarbstoffe enthalten. Die genannten löslichen Farbstoffe können als Schönungsmittel in Pigmentzubereitungen enthalten sein, wobei im Farbton dem Pigment ähnliche lösliche Farbstoffe, insbesondere Direkt-, Säure- oder Reaktivfarbstoffe, eingesetzt werden.

Die Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel näher erläutert.

Beispiel

A Herstellung einer Vorbehandlungsflotte

Komponente A: Assoziatverdicker, Umsetzungsprodukt von HDI mit ethoxyliertem Fettalkohol mit einem Molgewicht von ca. 10 000 g/mol, wobei der ethoxylierte Fettalkohol in einem Überschuss von 50 %, bezogen auf Isocyanatgruppen, eingesetzt wurde;

Komponente B: Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer als polykationische Verbindung;

Zur Herstellung von 1 kg Flotte werden 889,8 g vollentsalztes Wasser mit 10 g Komponente A gerührt, bis sich alles gelöst hat. Anschließend werden unter Rühren 100 g der Komponente B und 0,2 g handelsüblicher Entschäumer (Entschäumer TC der BASF AG) zugegeben und homogenisiert.

B Vorbehandlung eines Textilgewebes

Folgende Stoffe wurden durch Aufklotzen der Vorbehandlungsflotte vorbehandelt:

- (1) Baumwolle 283
- (2) Polyester-Fahnenstoff
- (3) Baumwoll/Polyester-Mischgewebe 50/50

Die Flotte wird in den Foulard eingefüllt. Der Stoff wird durch die Flotte im Foulard geführt und sofort zwischen 2 Walzen abgequetscht.

5 Anschließend wird der Stoff bei 80°C getrocknet.

C Bedrucken des vorbehandelten Stoffes mit einem Muster

10 a) Das Baumwollgewebe (1) und das Baumwoll/Polyester-Mischgewebe (3) werden mit einer Pigmenttinte (Helizarin® -Tinte) auf einem Drucker der Marke Mimaki TX 1600 S bedruckt.

 b) Das Polyestergewebe (2) wird mit einer Dispersionsfarbstofftinte (Bafixan® -Tinte) auf einem Drucker der Marke Epson 3000 bedruckt.

15

Der Farbauftrag beträgt 100 bis 400%.

Im Falle des bedruckte Polyestergewebes (2) wird anschließend ca. 90 s mit Heißluft fixiert.

20

D Reduktive Reinigung der Drucke

Anschließend werden die Drucke reduktiv gereinigt, indem sie

- 25 (i) zunächst in kaltem, dann in warmem Wasser gespült werden,
 (ii) anschließend 10-12 min bei 80°C in einer Mischung aus 2g/L konzentrierter Hydrosulfit-Lösung, 2mL/L 50 gew.-%ige Natronlauge, 1mL/L Kieralon DB, 2mL/L Trilon TA behandeln werden,
 (iii) anschließend 2-3 min kalt gespült werden,
30 (iv) in einer Lösung aus 1mL/L Eisessig neutralisiert werden,
 (v) nochmals kalt gespült werden.

E Quantitative Untersuchungen mittels Farbmetrik

Die quantitativen Untersuchungen wurde mittels Farbmatrik durchgeführt. Zur Messung wurde ein X-Rite CA22 Spectrophotometer eingesetzt, als Auswertprogramm wurde X-Rite Color Master verwendet.

- 5 Bei den Versuchen wurde die nicht vorbehandelte Ware jeweils als Standard für die Farbmatrikmessungen verwendet. Ein höherer Wert bei der Farbstärke und im Chroma (gemäß M. Richter, Einführung in die Farbmatrik, DeGruyter, Berlin 1981) für das erfindungsgemäß vorbehandelte Textil zeigt also die Verbesserung des Druckergebnisses an.

10

I. Helizarin® auf Baumwolle 283, Stoffgewicht = 119,7g/m², Baumwoll-Popeline, Stapellänge 25 – 30 mm, Entschlichtungsgrad nach Tegewa 9, Durchschnittspolymerisationsgrad >1800; Standard: unbehandeltes Gewebe. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst

15

Tabelle 1

Farbe	Farbstärke unbehandelt	Farbstärke vorbehandelt	Δ Chroma
cyan	100	150,84	5,71
magenta	100	124,97	1,55
yellow	100	132,89	4,49
schwarz	100	220,2	-0,15

- 20 II. Helizarin® auf Baumwoll/Polyester-Mischgewebe (50% Baumwolle), Stoffgewicht = 114,7g/m². Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Farbe	Farbstärke unbehandelt	Farbstärke vorbehandelt	Δ Chroma
cyan	100	197,38	4,81
magenta	100	119,64	1,10
yellow	100	147,48	6,58
schwarz	100	219,14	0,92

III. Bafixan® auf Polyester-Fahnenstoff, Stoffgewicht = 104,7g/m². Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

5

Farbe	Farbstärke unbehandelt	Farbstärke vorbehandelt	Δ Chroma
cyan	100	212,51	0,60
magenta	100	130,65	1,01
yellow	100	187,92	9,16
schwarz	100	115,40	-0,92

Qualitativer Vergleich:

10 Durch die Vorbehandlung des Stoffes hat sich der Tintenstand verbessert, damit erhält man eine bessere Auflösung. Der Griff des Textils wird durch die Vorbehandlung nicht beeinträchtigt.

Patentansprüche

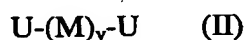
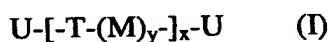
1. Wässrige Vorbehandlungsflotte zur Vorbereitung von textilen Substraten für den Ink-Jet-Druck enthaltend

- (A) eine oder mehrere polykationische Verbindung,
(B) eine oder mehrere Verdicker,
(C) gegebenenfalls übliche Additive,
(D) Wasser.

2. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach Anspruch 1, enthaltend als polykationische Verbindungen (A) Polymere oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Monomeren.

3. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach Anspruch 2, enthaltend als polykationische Verbindungen (A) Diallyldimethylammoniumchlorid-Homopolymer.

4. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Verdicker (B) Assoziativverdicker der allgemeinen Formel (I), (II) und/oder (III)



worin bedeuten:

(M)_y eine von Polyalkylenether abgeleitete Einheit, wobei M eine einzelne Alkylenether-Einheit bedeutet und y von 1 bis 100 000 sein kann,

T, gleich oder verschieden, eine von einem Diisocyanat abgeleitete Einheit,

x eine Zahl von im Mittel 1 bis 500,

U, gleich oder verschieden, eine von aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, alkoxylierten Alkoholen, Thiolen, Aminen oder Carbonsäuren abgeleitete Einheit mit mindestens 4 C-Atomen.

5. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erhältlich sind aus

- (i) Polyetherdiolen,
- (ii) Diisocyanaten und
- (iii) Verbindungen der allgemeinen Formel R-OH, R-SH, R-NH₂, RR'NH oder R-COOH, wobei R, R' ein hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und R-OH auch alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen,

die Verbindungen der Formel (II) erhältlich sind aus

- (i) Polyetherdiolen mit
- (iv) Verbindungen der allgemeinen Formel R-OH oder R-COOH, wobei R ein hydrophober aliphatischer oder aromatischer Rest mit mindestens 4 C-Atomen ist und R-OH auch alkoxyliert sein kann, sowie weiteren zur Ausbildung einer Ether- oder Esterbindung befähigten Derivaten dieser Verbindungen, und

die Verbindungen der Formel (III) aus den Verbindungen (ii) und (iii) erhältlich sind.

6. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyetherdiole (ii) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran und Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Butylenoxid und Terpolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid und Butylenoxid.

7. Wässrige Vorbehandlungsflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend

- (a) 0,1 bis 50 Gew.-% polykationische Verbindungen (A),
- (b) 0,1 bis 50 Gew.-% Verdicker (B),
- (c) 0 bis 30 Gew.-% übliche Additive (C), und
- (d) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

8. Vorbehandlungsmittel, enthaltend die Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C), wie in den Ansprüchen 1 bis 6 definiert.

- 5 9. Verfahren zur Vorbereitung eines textilen Substrats für den Ink-Jet-Druck, umfassend die Auftragung der wässrigen Vorbehandlungsflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 7 auf das textile Substrat und die anschließende Trocknung des imprägnierten textilen Substrats.
- 10 10. Verfahren zum Bedrucken eines textilen Substrats nach dem Ink-Jet-Verfahren, umfassend die Auftragung der wässrigen Vorbehandlungsflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die Trocknung des imprägnierten textilen Substrats und das Bedrucken des imprägnierten textilen Substrats nach dem Ink-Jet-Verfahren.
11. Das nach dem Verfahren gemäß Anspruch 10 erhältliche bedruckte textile Substrat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/EP 03/10632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06P1/52 D06P1/607 D06P1/613 D06P1/649 D06P5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 896 883 A (DAICEL CHEM) 17 February 1999 (1999-02-17) paragraph '0020! paragraph '0042! paragraph '0062! ---	1-3,7-11
X	WO 99 01513 A (LAVERY AIDAN JOSEPH ;WATKINSON JANETTE (GB); KENWORTH MARK (GB); Z) 14 January 1999 (1999-01-14) page 17, line 29 -page 18, line 30 ---	1,7-11
X	EP 1 095 784 A (OJI PAPER CO) 2 May 2001 (2001-05-02) page 6, line 36 - line 52 page 9, line 54 -page 10, line 24 --- -/--	1-3,7,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 2004

Date of mailing of the international search report

05/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fiocco, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10632

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 534 660 A (ICI PLC) 31 March 1993 (1993-03-31) page 2, line 16 -page 3, line 54 ---	1-11
A	WO 02 38645 A (THETFORD DEAN ;AVECIA LTD (GB); BARNETT STUART (GB)) 16 May 2002 (2002-05-16) page 8, line 21 - line 26 -----	4-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 03/10632

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0896883	A	17-02-1999	AT 234733 T DE 69719970 D1 DE 69719970 T2 EP 0896883 A1 US 6465078 B1 US 2002160162 A1 CN 1213343 A ,B ID 20411 A WO 9832612 A1 JP 10264511 A	15-04-2003 24-04-2003 28-08-2003 17-02-1999 15-10-2002 31-10-2002 07-04-1999 10-12-1998 30-07-1998 06-10-1998
WO 9901513	A	14-01-1999	AU 8121898 A AU 8121998 A CN 1105152 B DE 69807490 D1 DE 69808913 D1 DE 69808913 T2 EP 0994924 A1 EP 0994925 A1 WO 9901510 A1 WO 9901513 A1 JP 2002508806 T JP 2002510350 T US 6379442 B1 US 6344076 B1	25-01-1999 25-01-1999 09-04-2003 02-10-2002 28-11-2002 18-06-2003 26-04-2000 26-04-2000 14-01-1999 14-01-1999 19-03-2002 02-04-2002 30-04-2002 05-02-2002
EP 1095784	A	02-05-2001	JP 2001121809 A JP 2001180101 A JP 2002103784 A EP 1095784 A2 US 2003211293 A1	08-05-2001 03-07-2001 09-04-2002 02-05-2001 13-11-2003
EP 0534660	A	31-03-1993	AT 140737 T CA 2078581 A1 DE 69212417 D1 DE 69212417 T2 EP 0534660 A1 ES 2090523 T3 HK 23797 A JP 3285953 B2 JP 5222684 A US 5403358 A	15-08-1996 24-03-1993 29-08-1996 05-12-1996 31-03-1993 16-10-1996 27-02-1997 27-05-2002 31-08-1993 04-04-1995
WO 0238645	A	16-05-2002	AU 9574601 A EP 1337574 A1 WO 0238645 A1	21-05-2002 27-08-2003 16-05-2002

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/10632

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIÈRE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 0 896 883 A (DAICEL CHEM) 17. Februar 1999 (1999-02-17) Absatz '0020! Absatz '0042! Absatz '0062! ---	1-3,7-11
X	WO 99 01513 A (LAVERY AIDAN JOSEPH ;WATKINSON JANETTE (GB); KENWORTH MARK (GB); Z) 14. Januar 1999 (1999-01-14) Seite 17, Zeile 29 -Seite 18, Zeile 30 ---	1,7-11
X	EP 1 095 784 A (OJI PAPER CO) 2. Mai 2001 (2001-05-02) Seite 6, Zeile 36 - Zeile 52 Seite 9, Zeile 54 -Seite 10, Zeile 24 --- -/--	1-3,7,8

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A*** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausserührt)

- *O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

- *X*** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

- *g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Januar 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

05/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Flocco, M

INTERNATIONALEN FORSCHENBERICHT

Internationalen Patenzeichn

PCT/EP 03/10632

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 534 660 A (ICI PLC) 31. März 1993 (1993-03-31) Seite 2, Zeile 16 -Seite 3, Zeile 54 -----	1-11
A	WO 02 38645 A (THETFORD DEAN ;AVECIA LTD (GB); BARNETT STUART (GB)) 16. Mai 2002 (2002-05-16) Seite 8, Zeile 21 - Zeile 26 -----	4-11

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentzeichen

PCT/EP 03/10632

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0896883	A	17-02-1999	AT 234733 T 15-04-2003
		DE 69719970 D1 24-04-2003	
		DE 69719970 T2 28-08-2003	
		EP 0896883 A1 17-02-1999	
		US 6465078 B1 15-10-2002	
		US 2002160162 A1 31-10-2002	
		CN 1213343 A , B 07-04-1999	
		ID 20411 A 10-12-1998	
		WO 9832612 A1 30-07-1998	
		JP 10264511 A 06-10-1998	
WO 9901513	A	14-01-1999	AU 8121898 A 25-01-1999
		AU 8121998 A 25-01-1999	
		CN 1105152 B 09-04-2003	
		DE 69807490 D1 02-10-2002	
		DE 69808913 D1 28-11-2002	
		DE 69808913 T2 18-06-2003	
		EP 0994924 A1 26-04-2000	
		EP 0994925 A1 26-04-2000	
		WO 9901510 A1 14-01-1999	
		WO 9901513 A1 14-01-1999	
		JP 2002508806 T 19-03-2002	
		JP 2002510350 T 02-04-2002	
		US 6379442 B1 30-04-2002	
		US 6344076 B1 05-02-2002	
EP 1095784	A	02-05-2001	JP 2001121809 A 08-05-2001
		JP 2001180101 A 03-07-2001	
		JP 2002103784 A 09-04-2002	
		EP 1095784 A2 02-05-2001	
		US 2003211293 A1 13-11-2003	
EP 0534660	A	31-03-1993	AT 140737 T 15-08-1996
		CA 2078581 A1 24-03-1993	
		DE 69212417 D1 29-08-1996	
		DE 69212417 T2 05-12-1996	
		EP 0534660 A1 31-03-1993	
		ES 2090523 T3 16-10-1996	
		HK 23797 A 27-02-1997	
		JP 3285953 B2 27-05-2002	
		JP 5222684 A 31-08-1993	
		US 5403358 A 04-04-1995	
WO 0238645	A	16-05-2002	AU 9574601 A 21-05-2002
		EP 1337574 A1 27-08-2003	
		WO 0238645 A1 16-05-2002	